

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-340876

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.CI.

H01L 21/304  
H01L 21/304  
B08B 3/02

(21)Application number : 09-152270

(71)Applicant : SHIBAURA ENG WORKS CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1997

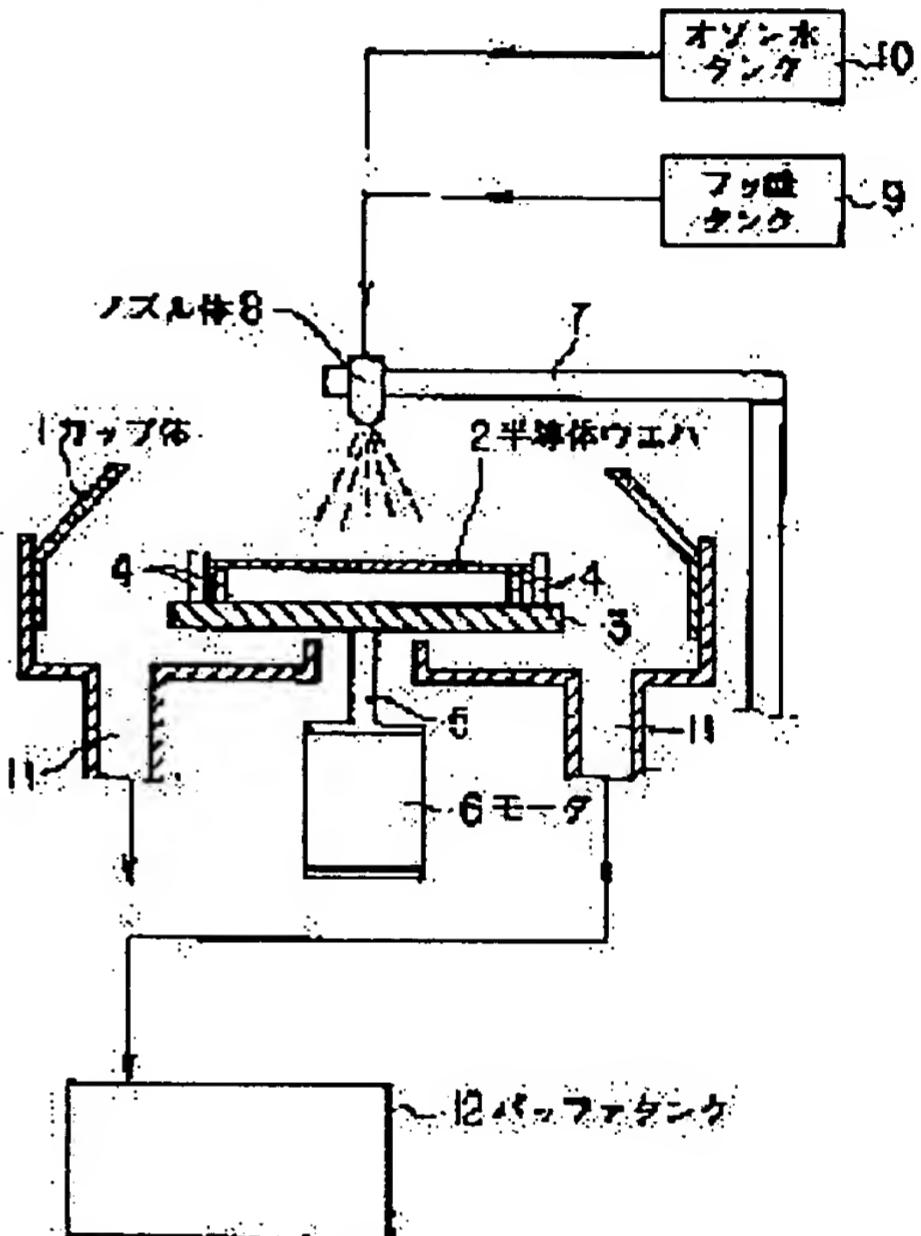
(72)Inventor : MATSUSHIMA DAISUKE  
KUROKAWA SADAHI

## (54) CLEANING TREATMENT METHOD AND CLEANING TREATMENT EQUIPMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent exposure of the surface of a semiconductor wafer and prevent sticking of particles on the surface of Si, by jetting mixture of hydrofluoric acid and ozone water from a nozzle body to the surface of a substrate and cleaning the surface of the substrate.

**SOLUTION:** A rotating table 3 is installed in a cup body 1, a plurality of retainers 4 are arranged on the rotating table 3 along the peripheral direction, and a semiconductor wafer 2 as a substrate is held. A nozzle body 8 is arranged above the semiconductor wafer 2, and the nozzle member 8 is installed so as to be positioned above the semiconductor wafer 2 retained on the rotating table 3 with an arm 7. Cleaning liquid is jetted from the nozzle member 8 against the center of the semiconductor wafer 2. Cleaning is enabled along the whole surface of the semiconductor wafer 2 with the cleaning liquid by rotating and driving the semiconductor wafer 2. Thereby the surface of the semiconductor wafer 2 is not exposed, and sticking of particles on the surface of Si is prevented.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The washing art characterized by mixing fluoric acid and ozone water, injecting on the front face of the above-mentioned substrate in the washing art for removing the metal particle which adhered on the surface of the substrate, and washing the front face of this substrate.

[Claim 2] The above-mentioned fluoric acid and ozone water are a washing art according to claim 1 characterized by being mixed beforehand and injected by the above-mentioned substrate.

[Claim 3] The above-mentioned fluoric acid and ozone water are a washing art according to claim 1 characterized by being separately injected on the above-mentioned substrate.

[Claim 4] The washing processor characterized by providing the rotary table which is established in the interior of a cup object and the above-mentioned cup object free [ rotation ], and holds the above-mentioned substrate in the washing processor which washes a substrate, the driving means which carry out the rotation drive of the above-mentioned rotary table, and an injection means to inject fluoric acid and ozone water to the substrate held in the above-mentioned rotary table.

[Claim 5] The washing processor according to claim 4 characterized by for fluoric acid and ozone water being beforehand mixed by the above-mentioned injection means, and supplying it.

[Claim 6] The above-mentioned injection means is a washing processor according to claim 4 characterized by injecting fluoric acid and ozone water to the above-mentioned substrate separately.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the washing art which carries out fluoric acid processing using the washing processor of single wafer processing, and the washing processor of single wafer processing.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the process which processes the semiconductor wafer as a substrate, fluoric acid was injected on the semiconductor wafer front face which sets the quality of the material to Si, and the metal particle adhering to the front face of this semiconductor wafer was removed.

[0003] In the washing processor from which such a metal particle is removed, although there is also a thing of the batch type which contains and washes many semiconductor wafers, when raising cleanliness more and considering as a semiconductor wafer with little contamination, the above-mentioned metal particle may be removed using the washing processor of single wafer processing. A semiconductor wafer is made to hold to the attaching part of a washing processor in this washing processor. This attaching part is connected with the driving source through the axis of rotation, and rotates the above-mentioned semiconductor wafer with the driving force transmitted from this driving source.

[0004] This fluoric acid (HF) was injected near the center of the above-mentioned semiconductor wafer by the injection means established above the semiconductor wafer with rotation of this semiconductor wafer, and removal processing of the metal particle adhering to the semiconductor wafer front face etc. was performed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, the semiconductor wafer which sets the above quality of the materials to Si is SiO<sub>2</sub> to a front face by oxidization in air etc. The layer was formed. This SiO<sub>2</sub> When it is hydrophilic, therefore fluoric acid is injected, it is this SiO<sub>2</sub>. It continues all over a layer and the above-mentioned fluoric acid is easy to get wet easily. Namely, the above SiO<sub>2</sub> As for a layer and fluoric acid, the contact angle is a low thing.

[0006] Here, the above-mentioned fluoric acid is SiO<sub>2</sub>. It has the operation which melts a layer and, for the reason, is this SiO<sub>2</sub>. When the whole surface of a layer has got wet in the above-mentioned fluoric acid, it is SiO<sub>2</sub> by fluoric acid. A layer is melted. Even if it is hydrophobic and the above-mentioned fluoric acid adheres to the front face of a semiconductor wafer, this Si layer will flip fluoric acid and will bring it together in a predetermined part. That is, the contact angle is what has the above-mentioned high Si layer and high fluoric acid.

[0007] Therefore, even if it injects fluoric acid on the front face of a semiconductor wafer, the particle in which a part of this semiconductor wafer was exposed to, without being covered by fluoric acid, and it has dispersed circumference atmosphere may adhere to the front face of this semiconductor wafer.

[0008] Since this Si layer has high reactivity, when it may be unable to take if particle is adhered, therefore Si layer is exposed, it has a possibility that this semiconductor wafer may be resoiled.

[0009] A semiconductor wafer front face does not tend to expose the place which it was made based on the above-mentioned situation, and is made into the purpose, but this invention tends to offer the art and its washing processor of the semiconductor wafer which prevents adhesion of the particle to the front face of Si.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, invention according to claim 1 is a washing art characterized by mixing fluoric acid and ozone water, injecting on the front face of the above-mentioned substrate, and washing the front face of this substrate in the washing art for removing the metal particle which adhered on the surface of the substrate.

[0011] Invention according to claim 2 is a washing art according to claim 1 characterized by being mixed beforehand and the above-mentioned fluoric acid and ozone water being injected by the above-mentioned substrate. Invention according to claim 3 is a washing art according to claim 1 characterized by injecting separately the above-mentioned fluoric acid and ozone water on the above-mentioned substrate.

[0012] It is the washing processor characterized by for invention according to claim 4 to possess the rotary table which is established in the interior of a cup object and the above-mentioned cup object free [ rotation ], and holds the above-mentioned substrate in the washing processor which washes a substrate, the driving means which carry out the rotation drive of the above-mentioned rotary table, and an injection means to inject fluoric acid and ozone water to the substrate held in the above-mentioned rotary table.

[0013] Invention according to claim 5 is a washing processor according to claim 4 characterized by for fluoric acid and ozone water being beforehand mixed by the above-mentioned injection means, and supplying it. Invention according to claim 6 is a washing processor according to claim 4 characterized by the above-mentioned injection means injecting fluoric acid and ozone water to the above-mentioned substrate separately.

[0014] Even if the oxide film of the front face of a substrate is removed by this fluoric acid while this metal particle is suitably removed by fluoric acid in order according to invention of a claim 1 to mix fluoric acid and ozone water, to inject on the front face of the above-mentioned substrate and to wash the front face of this substrate, it is possible to form an oxide film in a front face again with ozone water.

[0015] Therefore, it is possible for an oxide film to be removed, and for the front face of a substrate with it to be worn by the protective coat, to prevent that the front face of the above-mentioned substrate is exposed with the mixed liquor of fluoric acid and ozone water, and to soak a front face in this mixed liquor. [ high and reactivity and ] hydrophobic ]

[0016] According to invention of a claim 2 and a claim 5, it is possible for making the concentration of fluoric acid and ozone water produce unevenness on the front face of this substrate of the above-mentioned fluoric acid and ozone water, since it is mixed beforehand and injected by the above-mentioned substrate to be lost, therefore to process good by proper concentration.

[0017] According to invention of a claim 3 and a claim 6, since the above-mentioned fluoric acid and ozone water are separately injected by the injection means on the above-mentioned substrate, if each injection quantity is adjusted, they can inject the mixed liquor of desired concentration to the above-mentioned substrate.

[0018] It can process without it is possible to spread mixed liquor round a periphery from a center side and exposing the front face of the above-mentioned substrate with the centrifugal force produced by rotation, rotating the above-mentioned substrate, since the driving means which rotate the rotary table holding a cup object and the above-mentioned substrate and the above-mentioned rotary table, and an injection means injected the mixed liquor of fluoric acid and ozone water to the substrate held in this rotary table were established according to invention of a claim 4. Moreover, while forming a protective coat on the surface of a substrate by operation of ozone water, it is also possible to remove particle good.

[0019]

[The operation gestalt of invention] Hereafter, 1 operation gestalt of this invention is explained with reference to a drawing. The washing processor of single wafer processing shown in drawing 1 has the cup object 1. In this cup object 1, the rotary table 3 for holding the semiconductor wafer 2 as a substrate formed in disc-like is formed, and two or more supporter material 4 is formed in this rotary table 3 along with the hoop direction.

[0020] Si is formed as the quality of the material, and the semiconductor wafer 2 held in the above-mentioned rotary table 3 is SiO<sub>2</sub> by oxidization in air in the front face of this Si. The layer is formed. And it sets before washing processing and is this SiO<sub>2</sub>. The particle which contains a metalized particle etc. on the surface of a layer has adhered. Such a semiconductor wafer 2 is held by the above-mentioned rotary table 3 free [ attachment and detachment ].

[0021] The above-mentioned rotary table 3 is connected with the driving shaft 5 by the inferior-surface-of-tongue side. This driving shaft 5 is connected with the motor 6 which transmits driving force to this driving shaft 5 by the soffit side, and is transmitting the driving force generated by this motor 6 to the rotary table 3 through the above-mentioned driving shaft 5.

[0022] The nozzle object 8 is arranged above the above-mentioned washed object 2. This nozzle object 8 is established so that it may be located above the semiconductor wafer 2 currently supported by the above-mentioned rotary table 3 by the arm 7. It is prepared so that a penetrant remover may be injected toward the center of the above-mentioned semiconductor wafer 2 from this nozzle object 8, it may continue all over the semiconductor wafer 2 by carrying out the rotation drive of this semiconductor wafer 2 and it may get wet in a penetrant remover.

[0023] The fluoric acid tank 9 whose one side is the source of supply of fluoric acid is open for free passage, and the above-mentioned nozzle object 8 is opened for free passage by the ozone water tank 10 whose another side is the source of supply of ozone water. And the fluoric acid and ozone water which are supplied from each tank 9 and 10 join near the above-mentioned nozzle object 8, and are injected as mixed liquor to the above-mentioned semiconductor wafer 2.

[0024] In addition, it is good also as composition to which fluoric acid and the nozzle object which injects ozone water separately, respectively are independently established not above the composition by which the mixed liquor of the above-mentioned fluoric acid and ozone water is injected but above the above-mentioned semiconductor wafer 2, respectively, and these liquids mix up and are carried out on the above-mentioned semiconductor wafer 2 in this way than the nozzle object 8.

[0025] Although the metal particle by which the above-mentioned semiconductor wafer 2 adhered to the front face is removed by fluoric acid and it will become pure by injecting the penetrant remover which is such mixed liquor to the semiconductor wafer 2. The penetrant remover which was injected by this semiconductor wafer 2 and performed predetermined processing of the front face of the above-mentioned semiconductor wafer 2. It flows into the buffer tank 12 opened for free passage and formed, and is stored in the exhaust pipe 11 prepared in the base side of the cup object 1 as shown in drawing 2, and from this buffer tank 12, the following composition is passed and it is discharged.

[0026] A sensor 13 is formed in this buffer tank 12, and the amount of the ozone water stored here is detected. The end of a supply pipe 14 is connected to the pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned buffer tank 12. The 1st control valve 15 is connected to the halfway section of this supply pipe 14, and the other end is connected to the processing tank 16 of the airtight structure which constitutes the processor of ozone water.

[0027] The gas supply pipe 17 which has much nozzle section 17a is arranged in the end side by the pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned processing tank 16. The other end of this gas supply pipe 17 is drawn from the processing tank 16 by the airtight, and is connected to the source of supply 19 of a pressurization gas through the 2nd control valve 18. Therefore, it has come to be able to carry out bubbling of the ozone water with the gas supplied to the ozone water in the processing tank 16 by opening and closing of a control valve 18 from the gas supply pipe 17. As a gas supplied into the processing tank 16, inert gas, such as a dried air or nitrogen, etc. is good.

[0028] The end of the drainage tube 20 is connected to the pars basilaris ossis occipitalis of the above-mentioned processing tank 16, and the end of an exhaust gas pipe 21 is connected to the upper part. The above-mentioned drainage tube 20 is connected to the end of the 3rd control valve 22, and the other end of this control valve 22 is opened for free passage by the sewerage which is not illustrated. It connects with the ozonolysis machine 25 through the 4th control valve 23 at the above-mentioned exhaust gas pipe 21.

[0029] In addition, it is possible to make it the optimal processing time by making the exhaust 24 which consists of a blower etc. intervene between the 4th control valve 23 and the ozonolysis machine 25, and setting up air \*\* from the source of supply 19 of a pressurization gas and the displacement of the exhaust 24.

[0030] Based on the timing diagram shown in drawing 3, opening-and-closing control of the above 1st or the 4th control valve 15, 18, 22, and 23 is carried out by the control unit 26. That is, a control unit 22 carries out deaeration processing so that it may mention later the ozone water which carried out opening-and-closing control of each above-mentioned control valve according to the above-mentioned timing diagram by the detection signal, and carried out washing processing of the above-mentioned semiconductor wafer 2, if the sensor 13 formed in the above-mentioned buffer tank 12 detects that ozone water accumulated more than the specified quantity in this buffer tank 12.

[0031] In this case, if a bubbling pressure is made high, dissolved ozone gas concentration can be reduced for a short time. That is, it can deaeration speed up. The experimental result which processed the semiconductor wafer 2 here

using the washing processor of above-mentioned single wafer processing is shown below.

[0032] For the concentration of fluoric acid, the concentration of 1% and ozone water is [the conditions at the time of conducting this experiment] 10 ppm. There is nothing and both 30 ppm and a flow rate are 1.1 l/min. In the bottom, it is 150rpm about the mixed liquor of fluoric acid and ozone water. They are 30sec(s) at rotational speed. It injects and is 150rpm to the above-mentioned semiconductor wafer 2 about ultrapure water to next. They are 10sec(s) at rotational speed. It injects. And it is 1500rpm about the spin-dry of the semiconductor wafer 2 to the last. They are 25sec(s) at rotational speed. It carried out.

[0033] Under these conditions, it is 0.13 micrometers. The particle which has the above size was detected. First, when only fluoric acid is injected to the above-mentioned semiconductor wafer 2, before injection of the fluoric acid to the semiconductor wafer 2, the number of particle of the front face of this semiconductor wafer 2 is what adhered about about 80 pieces after processing, although it was 1-2 pieces.

[0034] However, when the mixed liquor of fluoric acid and ozone water is injected, before injection, the number of particle of the front face of this semiconductor wafer 2 is that to which about about 30 particle adhered after processing, although it was 1-2 pieces like the case where only the above-mentioned fluoric acid is injected.

[0035] If ozone water is mixed with fluoric acid and it injects to the above-mentioned semiconductor wafer 2 as compared with the case where only fluoric acid is injected to the above-mentioned semiconductor wafer 2, it is what the number of particle adhering to a front face reduced from this result.

[0036] Operation of the washing processor of this single wafer processing is explained below. If the semiconductor wafer 2 is held to the rotary table 3 within the cup object 1, while carrying out the rotation drive of this rotary table 3, from the nozzle object 8, mixed liquor is turned to the above-mentioned semiconductor wafer 2, and is injected. While fluoric acid removes particle, such as a particle of the metal adhering to the front face of the above-mentioned semiconductor wafer 2, among this mixed liquor and ozone water forms an oxide film in the front face of the above-mentioned semiconductor wafer 2 by it, it has the operation which carries out decomposition washing also of the organic substance adhering to the front face of this semiconductor wafer 2.

[0037] The mixed liquor which washed the above-mentioned semiconductor wafer 2 flows into the buffer tank 12 through an exhaust pipe 11 from the cup object 1. If detected by the sensor 13 by which the mixed liquor ball of the specified quantity and its thing were prepared in the buffer tank 12 at the above-mentioned buffer tank 12, based on the timing diagram of drawing 3, opening-and-closing control of the 1st or 4th control valve 15, 18, 22, and 23 will be carried out.

[0038] That is, the 1st control valve 15 is time T1 first. Shell time T2 It is opened wide in between. By predetermined-time opening of the 1st control valve 15 being carried out, specified quantity supply of the ozone water in the buffer tank 12 is carried out through a supply pipe 14 to the processing tank 16.

[0039] Time T2 The 1st control valve 15 closes then and the 2nd control valve 18 is opened wide. The pressurization air which is a pressurization gas is supplied to the ozone water in the above-mentioned processing tank 16 through the gas supply pipe 17 by it from a source of supply 19.

[0040] If pressurization air is supplied, bubbling of the ozone water in the processing tank 16 will be carried out, the ozone gas contained in ozone water will deaerate, and it will dissociate with a liquid. The 2nd control valve 18 of the above is time T3. It is closed. subsequently, time T3 \*\*\*\* -- the 3rd control valve 22 and 4th control valve 23 are opened wide By the 3rd control valve 22 being opened wide, the liquid with which ozone gas was separated is discharged from the drainage tube 20. Moreover, the ozone gas deaerated from ozone water is supplied to the ozonolysis machine 25 through an exhaust gas pipe 21 by the 4th control valve 23 being opened wide.

[0041] After it is decomposed by the ozonolysis machine 25 and the ozone gas supplied through the exhaust gas pipe 21 becomes oxygen etc., it is discharged in the atmosphere. By according to the washing processor of such single wafer processing, making the above-mentioned semiconductor wafer 2 hold to a rotary table 3, carrying out a rotation drive, and making the penetrant remover which mixed fluoric acid and ozone water inject from the upper part of this semiconductor wafer 2 The SiO two-layer which the above-mentioned semiconductor wafer 2 melts particle, such as a metal particle adhering to the front face, and made it flow out by fluoric acid, and was prepared in the front face of the above-mentioned semiconductor wafer 2 by the operation of this fluoric acid is melted, and reactant high Si layer comes to be exposed. If particle adheres to such a reactant high Si layer, it can be hard to take particle from this Si layer.

[0042] However, since ozone water is mixed by the above-mentioned penetrant remover, it is the above SiO<sub>2</sub> by operation of fluoric acid. Even if a layer is melted and Si layer is exposed, this Si layer oxidizes with ozone water, and it is SiO<sub>2</sub> again. A layer comes to be formed. This SiO<sub>2</sub> A layer can soak the whole surface of the semiconductor wafer 2 in this penetrant remover, even if unlike the hydrophobic above-mentioned Si layer it is a hydrophilic property, therefore a penetrant remover is injected by the front face of the semiconductor wafer 2.

[0043] That is, it is the above SiO<sub>2</sub> by fluoric acid. While a layer is melted, Si layer oxidizes with ozone water, and it is SiO<sub>2</sub> again. The reaction in which a layer is formed has arisen simultaneously. Therefore, by injecting a penetrant remover with the above-mentioned nozzle object 8, and carrying out the rotation drive of the above-mentioned rotary table 3 further Even if the particle which has dispersed the inside of circumference atmosphere by being able to soak the whole surface of this semiconductor wafer 2 in the above-mentioned penetrant remover, and soaking the front face of the semiconductor wafer 2 in fluoric acid in this way disperses to the semiconductor wafer 2 It is possible not to make it adhere to Si layer, but to make particle flow out by this penetrant remover.

[0044] Moreover, SiO<sub>2</sub> Since reactivity is not so high as compared with Si, even if it adheres particle, it can be easy to take, therefore it is the above SiO<sub>2</sub>. It is possible to also make a layer act as a protective coat.

[0045] Therefore, particle cannot adhere now to the front face of the above-mentioned semiconductor wafer 2 easily. As mentioned above, although the gestalt of 1 operation of this invention was described, this invention can deform variously besides this. It is described below.

[0046] Although the gestalt of the above-mentioned implementation described the case where made the washing processor of single wafer processing mix fluoric acid and ozone water, and it processed, washing of the semiconductor wafer 2 with which fluoric acid and ozone water are mixed is applicable also to the washing processor of a batch type. In addition, in the range which does not change the summary of this invention, it can deform variously.

[0047]

[Effect of the Invention] It is possible to form an oxide film in a front face again with ozone water, even if the oxide film of the front face of a substrate is removed by this fluoric acid, while this metal particle is suitably removed by fluoric acid, in order to mix fluoric acid and ozone water according to [as explained above] invention of claim 1 \*\*\*\*\* to

inject on the front face of the above-mentioned substrate and to wash the front face of this substrate.  
[0048] Therefore, it is possible for an oxide film to be removed, and for the front face of a substrate with it to be worn by the protective coat, to prevent that the front face of the above-mentioned substrate is exposed with the mixed liquor of fluoric acid and ozone water, and to soak a front face in this mixed liquor. [ high and reactivity and ] hydrophobic ]

[0049] According to a claim 2 and invention according to claim 5, it is possible for making the concentration of fluoric acid and ozone water produce unevenness on the front face of this substrate of the above-mentioned fluoric acid and ozone water, since it is mixed beforehand and injected by the above-mentioned substrate to be lost, therefore to process good by proper concentration.

[0050] Since the above-mentioned fluoric acid and ozone water are separately injected by the injection means on the above-mentioned substrate according to a claim 3 and invention according to claim 6, if each injection quantity is adjusted, the mixed liquor of desired concentration can be injected to the above-mentioned substrate.

[0051] The rotary table which holds a cup object and the above-mentioned substrate according to invention according to claim 4. Since the driving means which rotate the above-mentioned rotary table, and an injection means to inject the mixed liquor of fluoric acid and ozone water to the substrate held in this rotary table were established. It can process without it is possible to spread mixed liquor round a periphery from a center side and exposing the front face of the above-mentioned substrate with the centrifugal force produced by rotation, rotating the above-mentioned substrate. Moreover, it is also possible to remove particle good, forming a protective coat on the surface of a substrate by operation of ozone water.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The schematic diagram showing the composition of the washing processor in which the gestalt of 1 operation of this invention is shown.

[Drawing 2] Drawing showing the whole washing processor composition concerning the gestalt of this operation.

[Drawing 3] The timing diagram for explaining operation of the 1st concerning the gestalt of this operation, or 4th control valve.

[Description of Notations]

- 1 -- Cup object
- 2 -- Semiconductor wafer
- 3 -- Rotary table
- 8 -- Nozzle object
- 9 -- Fluoric acid tank
- 10 -- Ozone water tank
- 12 -- Buffer tank
- 16 -- Processing tank
- 17 -- Gas supply pipe
- 15 -- The 1st control valve
- 18 -- The 2nd control valve
- 19 -- Source of supply of a pressurization gas
- 21 -- Exhaust gas pipe
- 22 -- The 3rd control valve
- 23 -- The 4th control valve
- 25 -- Ozonolysis machine
- 26 -- Control unit

---

[Translation done.]

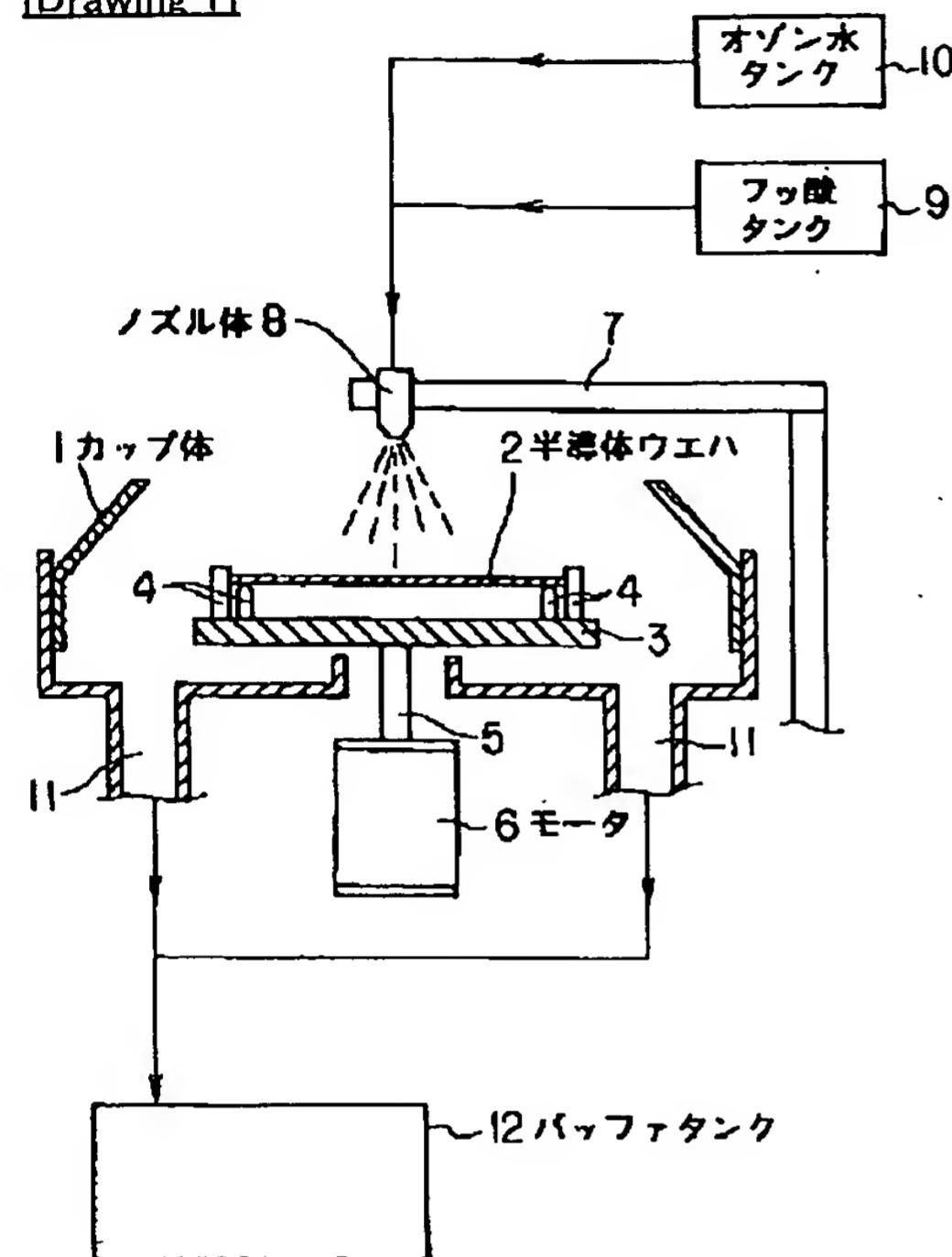
\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

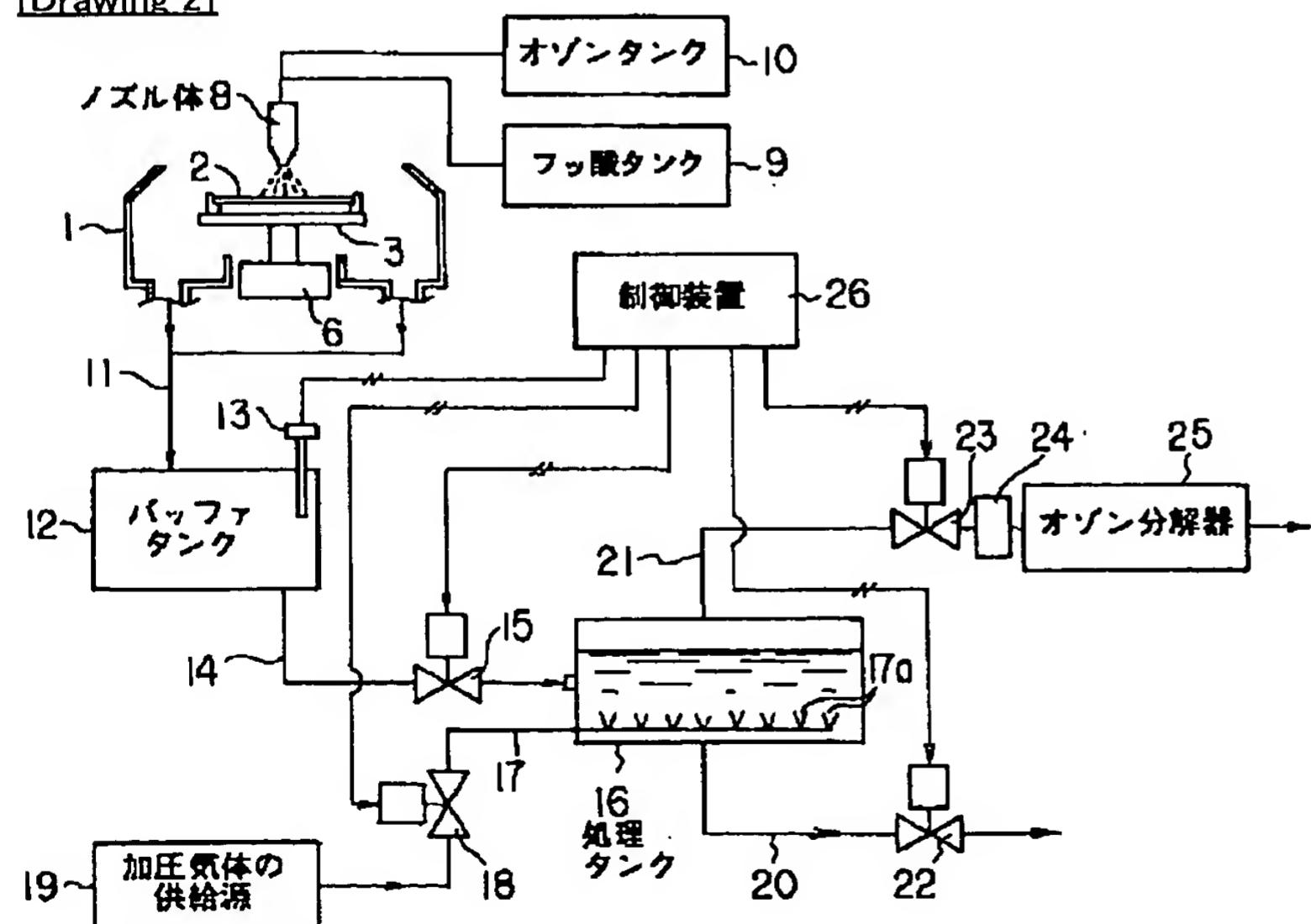
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

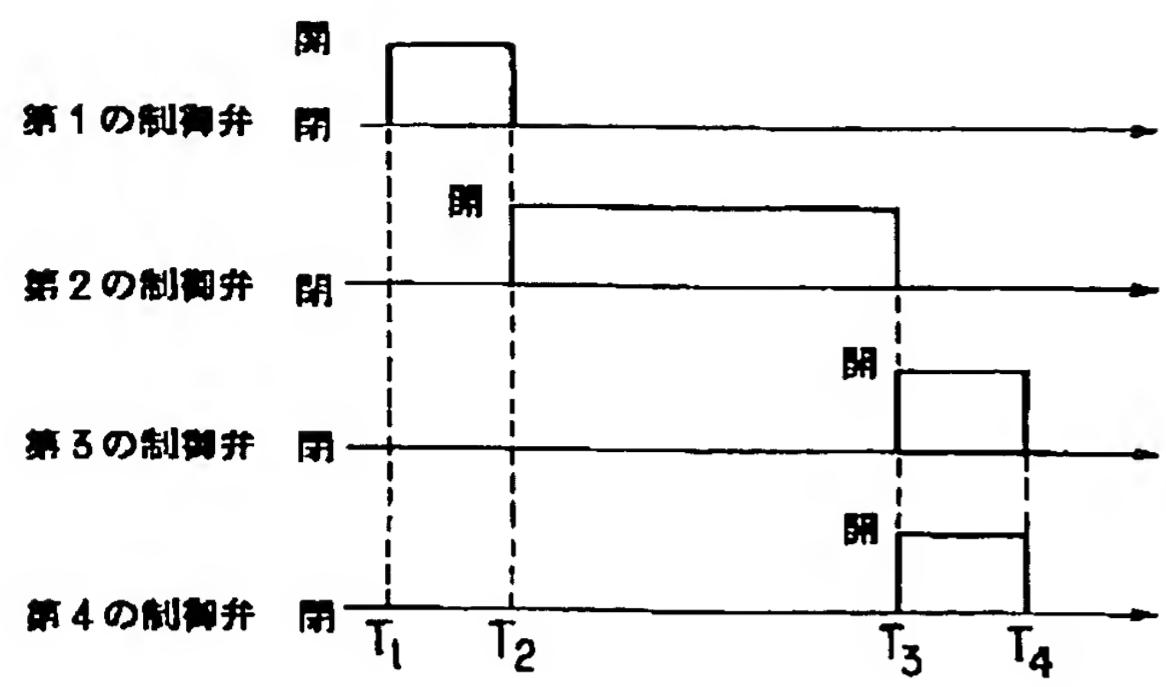
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-340876

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 21/304

識別記号

3 4 1

F I

H 01 L 21/304

3 4 1 N

3 5 1

3 5 1 S

B 08 B 3/02

B 08 B 3/02

B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-152270

(22)出願日

平成9年(1997)6月10日

(71)出願人 000002428

芝浦メカトロニクス株式会社

神奈川県横浜市栄区笠間町1000番地1

(72)発明者 松嶋 大輔

神奈川県横浜市栄区笠間町1000番地1 株

式会社芝浦製作所大船工場内

(72)発明者 黒川 穎明

神奈川県横浜市栄区笠間町1000番地1 株

式会社芝浦製作所大船工場内

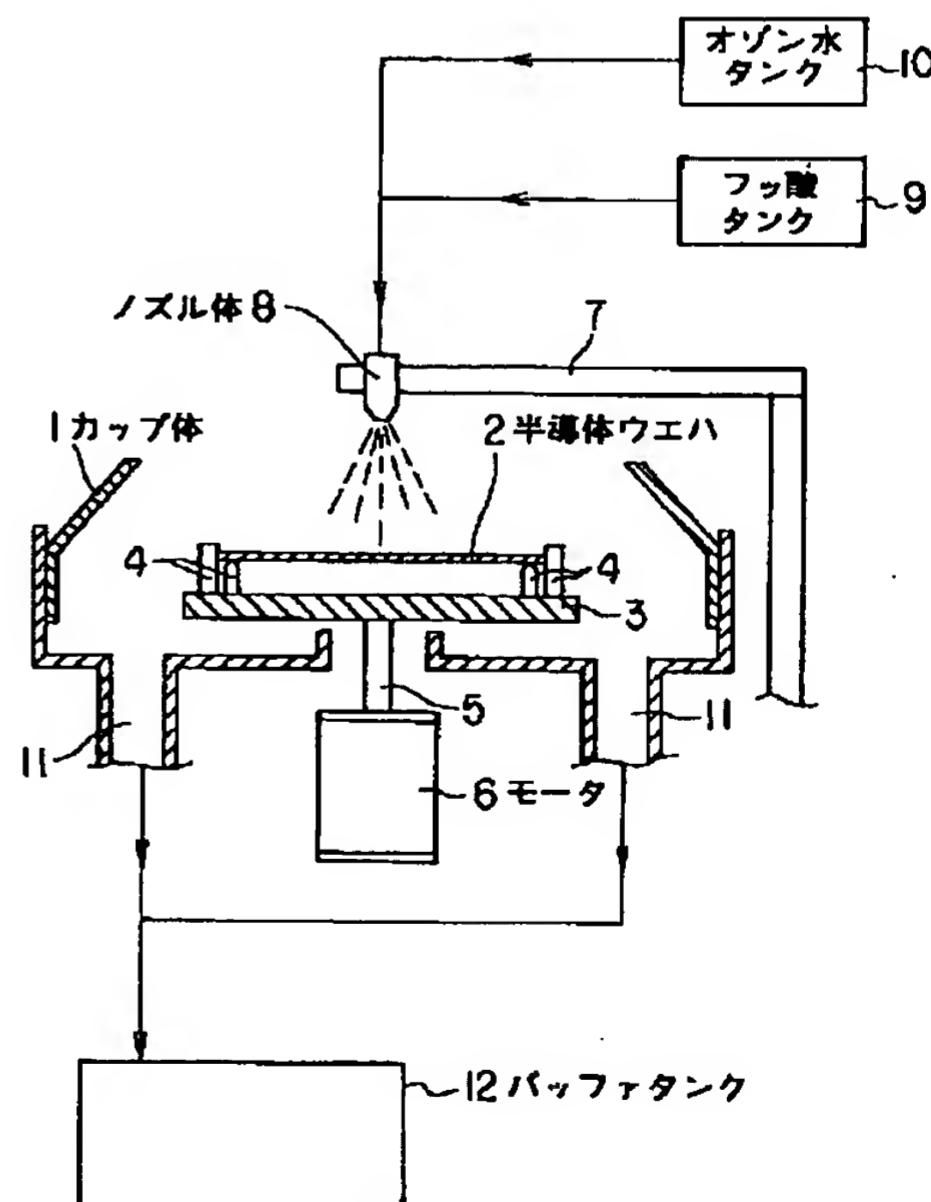
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 洗浄処理方法および洗浄処理装置

(57)【要約】

【課題】 半導体ウエハ表面が露出せず、Siの表面へのパーティクルの付着を防止する半導体ウエハの処理方法およびその洗浄処理装置を提供すること。

【解決手段】 基板2の表面に付着した金属微粒子を除去するための洗浄処理方法において、フッ酸およびオゾン水を混合させて上記基板2の表面に噴射手段8を用いて噴射し、この基板2の表面を洗浄することを特徴とする洗浄処理方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に付着した金属微粒子を除去するための洗浄処理方法において、フッ酸およびオゾン水を混合させて上記基板の表面に噴射し、この基板の表面を洗浄することを特徴とする洗浄処理方法。

【請求項2】 上記フッ酸およびオゾン水はあらかじめ混合されて上記基板に噴射されることを特徴とする請求項1記載の洗浄処理方法。

【請求項3】 上記フッ酸およびオゾン水は上記基板上に別々に噴射されることを特徴とする請求項1記載の洗浄処理方法。

【請求項4】 基板を洗浄する洗浄処理装置において、カップ体と、上記カップ体内部に回転自在に設けられ、上記基板を保持する回転テーブルと、上記回転テーブルを回転駆動させる駆動手段と、上記回転テーブルに保持された基板に対してフッ酸およびオゾン水を噴射する噴射手段と、を具備したことを特徴とする洗浄処理装置。

【請求項5】 上記噴射手段には、フッ酸およびオゾン水があらかじめ混合されて供給されることを特徴とする請求項4記載の洗浄処理装置。

【請求項6】 上記噴射手段は、フッ酸およびオゾン水を別々に上記基板に対して噴射することを特徴とする請求項4記載の洗浄処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は枚葉式の洗浄処理装置を用いてフッ酸処理をする洗浄処理方法、および枚葉式の洗浄処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、基板としての半導体ウエハを処理する工程においては、材質をSiとする半導体ウエハ表面にフッ酸を噴射して、この半導体ウエハの表面に付着した金属微粒子の除去を行っていた。

【0003】このような金属微粒子を除去する洗浄処理装置においては、多数の半導体ウエハを収納して洗浄するバッチ式のものもあるが、より清浄度を高め、汚染の少ない半導体ウエハとする場合には、枚葉式の洗浄処理装置を用いて上記金属微粒子の除去を行うことがある。この洗浄処理装置においては、半導体ウエハを洗浄処理装置の保持部に保持させる。この保持部は、回転軸を介して駆動源に連結されており、この駆動源より伝達される駆動力によって上記半導体ウエハを回転させる。

【0004】この半導体ウエハの回転とともに、半導体ウエハの上方に設けられた噴射手段によって上記半導体ウエハの中心付近にこのフッ酸(HF)を噴射し、半導体ウエハ表面に付着した金属微粒子などの除去処理を行っていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述のような材質をSiとする半導体ウエハは、空気中での酸化などによって表面にSiO<sub>2</sub>の層が形成されたものとなっている。このSiO<sub>2</sub>は親水性であり、そのためフッ酸を噴射した場合には、このSiO<sub>2</sub>層の全面に亘って上記フッ酸が容易に漏れやすくなっている。すなわち、上記SiO<sub>2</sub>層とフッ酸とは接触角が低いものとなっている。

【0006】ここで、上記フッ酸はSiO<sub>2</sub>層を溶かす作用を有しており、そのためこのSiO<sub>2</sub>層の全面が上記フッ酸で漏れてしまった場合には、フッ酸によってSiO<sub>2</sub>層が溶かされる。このSi層は疎水性であり、上記フッ酸が半導体ウエハの表面に付着しても、フッ酸を弾いて所定箇所に集めてしまう。すなわち、上記Si層とフッ酸とは接触角が高いものとなっている。

【0007】そのため、半導体ウエハの表面にフッ酸を噴射しても、この半導体ウエハの一部分がフッ酸で覆われずに露出し、周辺雰囲気を飛散しているパーティクルがこの半導体ウエハの表面に付着してしまう場合がある。

【0008】このSi層は反応性が高いため、パーティクルが付着すると取れなくなってしまうことがあり、そのためSi層が露出することにより、この半導体ウエハが再汚染される虞がある。

【0009】本発明は上記の事情にもとづきなされたもので、その目的とするところは、半導体ウエハ表面が露出せず、Siの表面へのパーティクルの付着を防止する半導体ウエハの処理方法およびその洗浄処理装置を提供しようとするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、基板の表面に付着した金属微粒子を除去するための洗浄処理方法において、フッ酸およびオゾン水を混合させて上記基板の表面に噴射し、この基板の表面を洗浄することを特徴とする洗浄処理方法である。

【0011】請求項2記載の発明は、上記フッ酸およびオゾン水はあらかじめ混合されて上記基板に噴射されることを特徴とする請求項1記載の洗浄処理方法である。請求項3記載の発明は、上記フッ酸およびオゾン水は上記基板上に別々に噴射されることを特徴とする請求項1記載の洗浄処理方法である。

【0012】請求項4記載の発明は、基板を洗浄する洗浄処理装置において、カップ体と、上記カップ体内部に回転自在に設けられ、上記基板を保持する回転テーブルと、上記回転テーブルを回転駆動させる駆動手段と、上記回転テーブルに保持された基板に対してフッ酸およびオゾン水を噴射する噴射手段と、を具備したことを特徴とする洗浄処理装置である。

【0013】請求項5記載の発明は、上記噴射手段には、フッ酸およびオゾン水があらかじめ混合されて供給されることを特徴とする請求項4記載の洗浄処理装置である。請求項6記載の発明は、上記噴射手段は、フッ酸およびオゾン水を別々に上記基板に対して噴射することを特徴とする請求項4記載の洗浄処理装置である。

【0014】請求項1の発明によると、フッ酸およびオゾン水を混合させて上記基板の表面に噴射し、この基板の表面を洗浄するため、フッ酸によりこの金属微粒子が適宜に除去されるとともに、このフッ酸によって基板の表面の酸化膜が除去されても、オゾン水によって再び酸化膜を表面に形成することが可能となっている。

【0015】そのため、酸化膜が除去されて反応性が高く、かつ疎水性である基板の表面が保護膜で覆われることとなり、上記基板の表面がフッ酸およびオゾン水の混合液で露出するのを防止し、表面をこの混合液で濡らすことが可能となっている。

【0016】請求項2、請求項5の発明によると、上記フッ酸およびオゾン水があらかじめ混合されて上記基板に噴射されるため、この基板の表面でフッ酸およびオゾン水の濃度にむらを生じさせことがなくなり、そのため適宜な濃度で良好に処理することが可能となっている。

【0017】請求項3、請求項6の発明によると、上記フッ酸およびオゾン水は噴射手段により上記基板上に別々に噴射されるため、それぞれの噴射量を調整すれば、所望の濃度の混合液を上記基板に対して噴射することが可能となっている。

【0018】請求項4の発明によると、カップ体および上記基板を保持する回転テーブル、上記回転テーブルを回転させる駆動手段、この回転テーブルに保持された基板に対してフッ酸およびオゾン水の混合液を噴射する噴射手段が設けられたため、上記基板を回転させながら、回転により生じる遠心力によって混合液を中心側から周辺部に行き渡らせることが可能であり、上記基板の表面を露出させないで処理可能である。また、オゾン水の作用によって保護膜を基板の表面に形成しながら良好にパーティクルを除去することも可能となっている。

#### 【0019】

【発明の実施形態】以下、この発明の一実施形態を図面を参照して説明する。図1に示す枚葉式の洗浄処理装置はカップ体1を有する。このカップ体1内には、円板状に形成された基板としての半導体ウエハ2を保持するための回転テーブル3が設けられており、この回転テーブル3には複数の支持部材4が周方向に沿って設けられている。

【0020】上記回転テーブル3に保持される半導体ウエハ2は、Siを材質として形成されており、このSiの表面には空気中での酸化によって $SiO_2$ 層が形成されている。そして洗浄処理前においては、この $SiO_2$

層の表面に金属の微粒子などを含むパーティクルが付着している。このような半導体ウエハ2が上記回転テーブル3により着脱自在に保持されている。

【0021】上記回転テーブル3は、下面側で駆動軸5と連結されている。この駆動軸5は、下端側でこの駆動軸5に対して駆動力を伝達するモータ6に連結されており、このモータ6で発生する駆動力を上記駆動軸5を介して回転テーブル3に伝達している。

【0022】上記被洗浄物2の上方にはノズル体8が配置されている。このノズル体8は、アーム7により上記回転テーブル3に支持されている半導体ウエハ2の上方に位置するように設けられている。このノズル体8より上記半導体ウエハ2の中心に向かい洗浄液が噴射され、そしてこの半導体ウエハ2が回転駆動されることによって半導体ウエハ2の全面に亘って洗浄液で濡れるように設けられている。

【0023】上記ノズル体8は、一方がフッ酸の供給源であるフッ酸タンク9に連通されていて、またもう一方がオゾン水の供給源であるオゾン水タンク10に連通されている。そして、それぞれのタンク9、10より供給されるフッ酸およびオゾン水は、上記ノズル体8の近傍で合流され、上記半導体ウエハ2に対しては混合液として噴射されるようになっている。

【0024】なお、このようにノズル体8より上記フッ酸とオゾン水との混合液が噴射される構成ではなく、上記半導体ウエハ2の上方にフッ酸、およびオゾン水をそれぞれ別々に噴射するノズル体をそれぞれ独立に設け、上記半導体ウエハ2上でこれらの液体が混ぜ合わされる構成としても良い。

【0025】このような混合液である洗浄液が半導体ウエハ2に対して噴射されることにより、上記半導体ウエハ2は、表面に付着した金属微粒子がフッ酸によって除去されて清浄なものとなるが、この半導体ウエハ2に噴射され、上記半導体ウエハ2の表面の所定の処理を行った洗浄液は、図2に示すようなカップ体1の底面側に設けられた排出管11に連通して設けられたバッファタンク12へと流出して蓄えられ、このバッファタンク12から以下の構成を通過して排出されるようになっている。

【0026】このバッファタンク12にはセンサ13が設けられ、ここに蓄えられるオゾン水の量を検出するようになっている。上記バッファタンク12の底部には供給管14の一端が接続されている。この供給管14の中途部には第1の制御弁15が接続され、他端はオゾン水の処理装置を構成する気密構造の処理タンク16に接続されている。

【0027】上記処理タンク16の底部には一端側に多数のノズル部17aを有する気体供給管17が配設されている。この気体供給管17の他端は処理タンク16から気密に導出され、第2の制御弁18を介して加圧気体

の供給源19に接続されている。したがって、制御弁18の開閉によって気体供給管17から処理タンク16内のオゾン水へ供給される気体によってオゾン水をバーリングできるようになっている。処理タンク16内へ供給する気体としてはドライエアーあるいは窒素などの不活性ガスなどがよい。

【0028】上記処理タンク16の底部には、排液管20の一端が接続され、上部には排ガス管21の一端が接続されている。上記排液管20は、第3の制御弁22の一端に接続され、この制御弁22の他端は図示しない下水道などに連通される。上記排ガス管21には第4の制御弁23を介してオゾン分解器25に接続されている。

【0029】なお、第4の制御弁23とオゾン分解器25の間には、たとえば送風機等からなる排気装置24を介在させ、加圧気体の供給源19からのエア圧と排気装置24の排気量とを設定することで、最適の処理時間にすることが可能である。

【0030】上記第1乃至第4の制御弁15、18、22、23は、制御装置26によって図3に示すタイムチャートに基づき開閉制御されるようになっている。つまり、制御装置22は、上記バッファタンク12に設けられたセンサ13がこのバッファタンク12内にオゾン水が所定量以上たまつたことを検知すると、その検知信号で上記各制御弁を上記タイムチャートにしたがって開閉制御し、上記半導体ウエハ2を洗浄処理したオゾン水を後述するように脱気処理するようになっている。

【0031】この場合には、バーリング圧力を高くすると、溶存オゾンガス濃度を短時間で低下させることができる。つまり、脱気速度を速めることができる。ここで、上述の枚葉式の洗浄処理装置を用いて半導体ウエハ2を処理した実験結果を以下に示す。

【0032】この実験を行った場合の条件は、フッ酸の濃度が1%、オゾン水の濃度が10ppmないし30ppm、流量がともに1.1l/minの下で、フッ酸およびオゾン水の混合液を150rpmの回転速度で30sec噴射し、この後に超純水を上記半導体ウエハ2に対して150rpmの回転速度で10sec噴射する。そして最後に半導体ウエハ2のスピンドライを1500rpmの回転速度で25sec行った。

【0033】この条件の下で、0.13μm以上の大きさを有するパーティクルの検出を行った。まず、フッ酸のみを上記半導体ウエハ2に対して噴射した場合には、半導体ウエハ2へのフッ酸の噴射前にはこの半導体ウエハ2の表面のパーティクル数は、1~2個であったが、処理後には約80個程度付着したものとなっている。

【0034】しかしながら、フッ酸とオゾン水の混合液を噴射した場合、噴射前にはこの半導体ウエハ2の表面のパーティクル数は、上記フッ酸のみを噴射した場合と同様に1~2個であったが、処理後には約30個程度のパーティクルが付着したものとなっている。

【0035】この結果より、フッ酸のみを上記半導体ウエハ2に噴射する場合と比較して、フッ酸とオゾン水を混合して上記半導体ウエハ2に噴射すれば、表面に付着するパーティクルの数が減じたものとなっている。

【0036】この枚葉式の洗浄処理装置の動作を以下に説明する。カップ体1内の回転テーブル3に半導体ウエハ2を保持したならば、この回転テーブル3を回転駆動するとともに、ノズル体8から混合液を上記半導体ウエハ2に向けて噴射する。それによって、この混合液のうち、フッ酸は上記半導体ウエハ2の表面に付着した金属の微粒子などのパーティクルを除去し、またオゾン水は上記半導体ウエハ2の表面に酸化膜を形成するとともに、この半導体ウエハ2の表面に付着した有機物をも分解洗浄する作用を有する。

【0037】上記半導体ウエハ2を洗浄した混合液は、カップ体1から排出管11を通りバッファタンク12に流入する。バッファタンク12に所定量の混合液がたまり、そのことが上記バッファタンク12に設けられたセンサ13によって検出されると、第1乃至第4の制御弁15、18、22、23が図3のタイムチャートに基づいて開閉制御される。

【0038】すなわち、まず、第1の制御弁15が時間T<sub>1</sub>から時間T<sub>2</sub>の間、開放される。第1の制御弁15が所定時間開放されることで、バッファタンク12内のオゾン水が供給管14を通じて処理タンク16へ所定量供給される。

【0039】時間T<sub>2</sub>では第1の制御弁15が閉じ、第2の制御弁18が開放される。それによって、供給源19から気体供給管17を通じて加圧気体である、加圧エアーが上記処理タンク16内のオゾン水へ供給される。

【0040】加圧エアーが供給されると、処理タンク16内のオゾン水がバーリングされ、オゾン水に含まれたオゾンガスが脱気し、液体と分離される。上記第2の制御弁18は時間T<sub>3</sub>で閉じられる。ついで、時間T<sub>3</sub>では第3の制御弁22と第4の制御弁23とが開放される。第3の制御弁22が開放されることで、オゾンガスが分離された液体が排液管20から排出される。また、第4の制御弁23が開放されることでオゾン水から脱気されたオゾンガスが排ガス管21を通じてオゾン分解器25に供給される。

【0041】排ガス管21を通じて供給されたオゾンガスはオゾン分解器25で分解されて酸素などになってから大気中に排出される。このような枚葉式の洗浄処理装置によると、上記半導体ウエハ2を回転テーブル3に保持させて回転駆動させ、この半導体ウエハ2の上方からフッ酸およびオゾン水を混合させた洗浄液を噴射することにより、上記半導体ウエハ2がフッ酸によって表面に付着した金属微粒子などのパーティクルを溶かして流出させ、またこのフッ酸の作用により、上記半導体ウエハ2の表面に設けられたSiO<sub>2</sub>層が溶かされ、反応性

の高いSi層が露出するようになる。このような反応性の高いSi層にパーティクルが付着すると、このSi層よりパーティクルが取れ難いものとなっている。

【0042】しかしながら、上記洗浄液にはオゾン水が混合されているため、フッ酸の作用によって上記SiO<sub>2</sub>層が溶かされてSi層が露出しても、このSi層がオゾン水によって酸化されて再びSiO<sub>2</sub>層が形成されるようになる。このSiO<sub>2</sub>層は、疎水性である上記Si層とは異なり親水性であり、そのため洗浄液が半導体ウエハ2の表面に噴射されても、この洗浄液で半導体ウエハ2の全面を漏らすことが可能となっている。

【0043】すなわち、フッ酸により上記SiO<sub>2</sub>層が溶かされるとともに、オゾン水によりSi層が酸化されて再びSiO<sub>2</sub>層が形成される反応が同時に生じている。そのため、上記ノズル体8により洗浄液を噴射し、さらに上記回転テーブル3を回転駆動させることによって、この半導体ウエハ2の全面を上記洗浄液で漏らすことができ、このように半導体ウエハ2の表面がフッ酸で漏らされることによって周辺雰囲気中を飛散しているパーティクルが半導体ウエハ2に対して飛散しても、Si層に付着させずこの洗浄液でパーティクルを流出させることができが可能となっている。

【0044】また、SiO<sub>2</sub>はSiと比較して反応性がそれ程高くないため、パーティクルが付着しても取れやすく、そのため上記SiO<sub>2</sub>層を保護膜として作用させることも可能となっている。

【0045】そのため、上記半導体ウエハ2の表面にパーティクルが付着し難いようになっている。以上、本発明の一実施の形態について述べたが、本発明はこれ以外にも種々変形可能となっている。以下それについて述べる。

【0046】上記実施の形態では、枚葉式の洗浄処理装置にフッ酸およびオゾン水を混合させて処理する場合について述べたが、フッ酸およびオゾン水を混合させる半導体ウエハ2の洗浄は、バッチ式の洗浄処理装置にも適用可能となっている。その他、本発明の要旨を変更しない範囲において種々変形可能となっている。

#### 【0047】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1記載の発明によれば、フッ酸およびオゾン水を混合させて上記基板の表面に噴射し、この基板の表面を洗浄するため、フッ酸によりこの金属微粒子が適宜に除去されるとともに、このフッ酸によって基板の表面の酸化膜が除去されても、オゾン水によって再び酸化膜を表面に形成することが可能となっている。

【0048】そのため、酸化膜が除去されて反応性が高く、かつ疎水性である基板の表面が保護膜で覆われることとなり、上記基板の表面がフッ酸およびオゾン水の混

合液で露出するのを防止し、表面をこの混合液で漏らすことが可能である。

【0049】請求項2、請求項5記載の発明によれば、上記フッ酸およびオゾン水はあらかじめ混合されて上記基板に噴射されるため、この基板の表面でフッ酸およびオゾン水の濃度にむらを生じさせることがなくなり、そのため適宜な濃度で良好に処理することが可能である。

【0050】請求項3、請求項6記載の発明によれば、上記フッ酸およびオゾン水は噴射手段により上記基板上に別々に噴射されるため、それぞれの噴射量を調整すれば、所望の濃度の混合液を上記基板に対して噴射することができる。

【0051】請求項4記載の発明によれば、カップ体および上記基板を保持する回転テーブル、上記回転テーブルを回転させる駆動手段、この回転テーブルに保持された基板に対してフッ酸およびオゾン水の混合液を噴射する噴射手段が設けられたため、上記基板を回転させながら、回転により生じる遠心力によって混合液を中心側から周辺部に行き渡らせることができる、上記基板の表面を露出させないで処理可能である。また、オゾン水の作用によって保護膜を基板の表面に形成しながら良好にパーティクルを除去することも可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態を示す洗浄処理装置の構成を示す概略図。

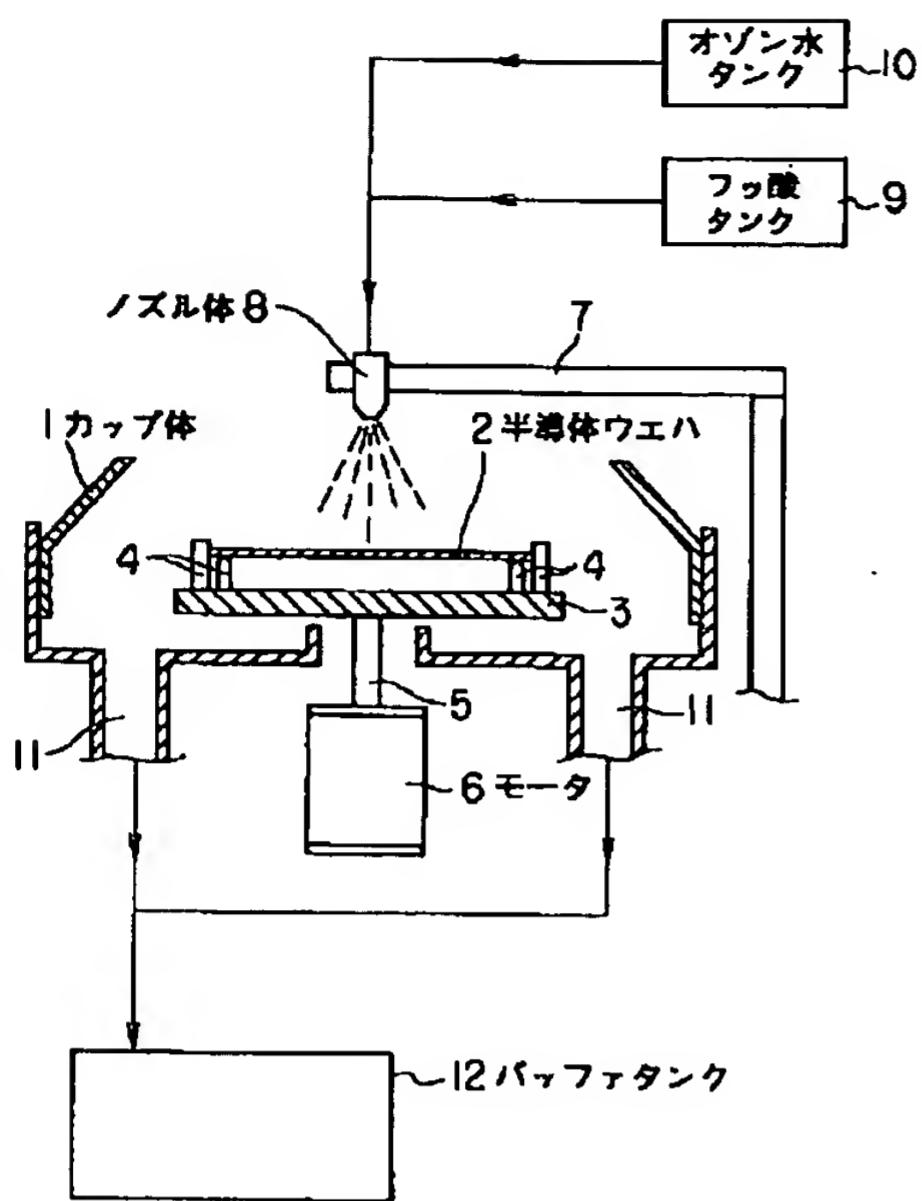
【図2】同実施の形態に係わる洗浄処理装置の全体構成を示す図。

【図3】同実施の形態に係わる第1乃至第4の制御弁の動作を説明するためのタイムチャート。

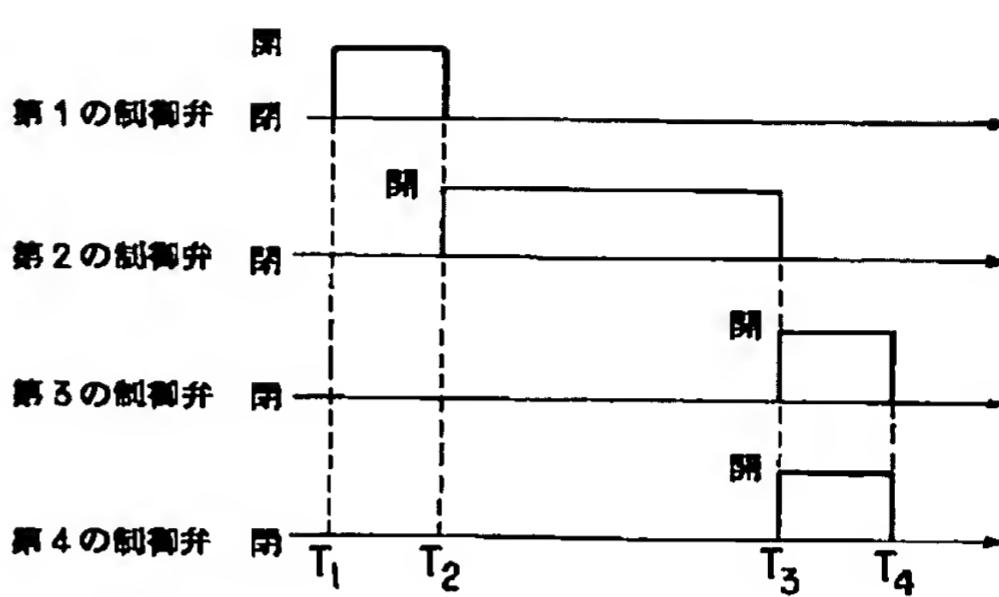
#### 【符号の説明】

- 1…カップ体
- 2…半導体ウエハ
- 3…回転テーブル
- 8…ノズル体
- 9…フッ酸タンク
- 10…オゾン水タンク
- 12…バッファタンク
- 16…処理タンク
- 17…気体供給管
- 15…第1の制御弁
- 18…第2の制御弁
- 19…加圧気体の供給源
- 21…排ガス管
- 22…第3の制御弁
- 23…第4の制御弁
- 25…オゾン分解器
- 26…制御装置

【図1】



【図3】



【図2】

